

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/064099 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 6/06**, A61C 13/00 (74) **Anwalt: FIESSER, Gerold**; Kahlhöfer, Neumann, Heilein, Isartorplatz 8, 80331 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01594 (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2002 (14.02.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 07 451.4 14. Februar 2001 (14.02.2001) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): 3M ESPE AG** [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): FRANK, Sybille** [DE/DE]; An der Breite 2a, 82229 Seefeld (DE). **HAUPTMANN, Holger** [DE/DE]; Weilbergstrasse 32, 82404 Sindelsdorf (DE). **HÖSCHELER, Stefan** [DE/DE]; Pilsenseestrasse 9a, 82211 Herrsching (DE). **SCHNAGL, Robert** [DE/DE]; Von Eichendorff-Strasse 35, 86899 Landsberg (DE). **SUTTÖR, Daniel** [DE/DE]; Franz-Krämer-Strasse 4, 82229 Seefeld (DE).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

WO 02/064099 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING DENTURES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZAHNERSATZ

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing dentures, comprising the following steps: a) providing a blank, b) machining the blank by milling, and c) dense-sintering the blank at a temperature ranging from 1200 to 1650 °C. The blank is further characterized by comprising a presintered material and by having a resistance to fracture of from 31 to 50 MPa.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, umfassend die Schritte: a) Bereitstellung eines Rohlings, b) Bearbeiten des Rohlings durch fräsende Verfahren, c) Dichtsintern des Rohlings in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1650°C, wobei der Rohling ein vorgesintertes Material umfasst und eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.

Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz. Ferner betrifft die Erfindung vorgesinterte Rohlinge aus Zirkonoxidkeramik, die eine Rohbruchfestigkeit in einem ausgewählten Bereich aufweisen.

5

Keramischer Zahnersatz wird üblicherweise durch Schleifbearbeitung von dichtgesinterten Keramik-Rohlingen hergestellt.

So wird beispielsweise in der EP-B-0 160 797 ein Rohling und dessen
10 Verwendung zur Herstellung zahntechnischer Formteile mittels eines Schleifwerkzeugs beschrieben. Ferner ist aus der EP-A-0 630 622 ein Verfahren zur Herstellung keramischer Dentalprothesen bekannt, bei dem ein Rohling einer bestimmten Zusammensetzung mittels eines rotierenden Werkzeugs schleifend bearbeitet wird.

15

Nachteilig an der Bearbeitung von dichtgesinterten Rohlingen ist insbesondere deren hohe Härte, die zu langen Bearbeitungszeiten und hoher Werkzeugabnutzung führt. Dadurch sind die Kosten der Bearbeitung dieser Rohlinge sehr hoch.

20

Nachteilig an Schleifverfahren zur Bearbeitung bzw. Herstellung von keramischem Zahnersatz ist ferner, dass durch das Fehlen von definierten Schneidkanten keine hochpräzise Form der beschliffenen Rohlinge gewährleistet werden kann.

25 Die Bearbeitung von bis zu einem gewissen Härtegrad vorgesinterten Rohlingen wird in der EP-A-0 630 622 auf Seite 3, Spalte 3, Zeile 13 ff. im Grundsatz erwähnt, wobei aber die Bearbeitung der Rohlinge durch Schleifverfahren beibehalten bleibt.

30 Vorgesinterte Rohlinge weisen eine niedrigere Härte auf, als Dichtgesinterte und zeigen eine höhere Härte, als Ungesinterte. Es ist daher prinzipiell wünschenswert, um eine leichte Bearbeitung zu gewährleisten bzw. eine Bearbeitung erst zu ermöglichen, vorgesinterte Rohlinge zu verwenden.

- So werden beispielsweise die Bearbeitungswerkzeuge weniger stark abgenutzt, was zu längeren Standzeiten der Werkzeuge und dadurch zu erheblich verringerten Kosten führt. Auch ist die Herstellung feinsten Mikrostrukturen erst
- 5 möglich, indem der vorhersagbare Schrumpf der Keramik beim Dichtsintern zu einer weiteren Verkleinerung der erzeugten Mikrostrukturen führt. Die häufig auftretende mikroskopische Beschädigung der Keramik bei der Bearbeitung ist bei vorgesinterten Rohlingen im Rahmen des Dichtsinterprozesses heilbar.
- 10 Um Zahnersatz durch Bearbeiten im nicht-dichtgesinterten Zustand herstellen zu können, wird eine vollkommen homogene Verteilung der Festigkeit und Härte sowie der Dichte innerhalb jeder Raumrichtung des keramischen Rohlings benötigt, die im besonderen auch nach der Vorsinterung des Rohlings erhalten bleibt. Es ist vorteilhaft, Abweichungen in der Dichte- und Härteverteilung der
- 15 Keramik, wenn filigrane Strukturen oder mehrgliedrige Brücken hergestellt werden sollen, zu vermeiden, da schon geringste Inhomogenitäten zu Sollbruchstellen führen können, die die Haltbarkeit dieser komplexen Strukturen während der Bearbeitung erheblich beeinträchtigen oder zu einem unterschiedlichen Sinterverhalten, welches am Verzug des Werkstückes beim Sintern erkennbar ist,
- 20 führen können. Ein derartiger Verzug führt jedoch zu schlechter Passgenauigkeit und damit zur Unbrauchbarkeit des Zahnersatzes.

Aus folgenden Gründen hat die Bearbeitung von vorgesinterten Rohlingen bisher nicht zu einer technischen Realisierung geführt:

25

- Die Dichtsinterung eines vorgesinterten Rohlings nach der Bearbeitung geht mit Dimensionsänderungen einher, die schwierig zu berechnen und nur mittels komplizierter Verfahren auf die eigentlichen Fräsparmeter zu beaufschlagen sind. Daher sind nachträgliche Korrekturen nach der Dichtsinterung an nicht-
- 30 passgenauen Zahnersatzteilen notwendig. Diese müssen aufgrund der höheren Härte der dichtgesinterten Zahnersatzteile mittels abtragender Verfahren erfolgen und sind als sehr kritisch zu bewerten, da eine Selbstheilung von Verletzungen der Oberflächenstrukturen, wie sie während des Dichtsinterprozesses stattfindet, nicht mehr nachgeholt werden kann.

Zusammenfassend besteht ein erheblicher Bedarf an Methoden zur Herstellung von passgenauem Zahnersatz durch die Verwendung von vorgesinterten keramischen Rohlingen.

5

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von passgenauem, hochpräzisem Zahnersatz zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise kann diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz gelöst werden, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Rohlings,
- b) Bearbeiten des Rohlings durch fräsende Verfahren,
- c) Dichtsintern des Rohlings in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1650°C,

wobei der Rohling ein vorgesintertes Material umfasst und eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa, bevorzugt 31 bis 40 MPa aufweist.

Unter Rohlingen werden im Rahmen dieser Erfindung nicht bearbeitete Materialblöcke bzw. -presslinge verstanden, die im weiteren durch die Bearbeitung einer Formgebung zugeführt werden. Diese Rohlinge können aus den verschiedensten Materialien, insbesondere Keramik, bestehen.

Unter Zahnersatz sind im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Kronen sowie drei- und mehrgliedrige Brücken zu verstehen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Rohlinge zur Herstellung von drei- und mehrgliedrigen Brücken.

Unter Bearbeiten sind im Rahmen dieser Erfindung fräsende Maßnahmen zur Formgebung eines Rohlings zu verstehen, die dazu führen, dass der Rohling in eine dem natürlichen Zahn möglichst nahe kommende Form umgearbeitet wird. Nicht unter Bearbeiten ist die Reinigung des im obigen Sinne bearbeiteten Rohlings oder auch die Entfernung von Stütz- und Haltestrukturen, die aus der

Einbettung des Rohlings in eine Rohlingshalterung resultieren, zu verstehen, auch wenn dieses Reinigen durch fräsende Verfahren durchgeführt werden kann.

Die Begriffe „umfassen“ und „enthaltend“ im Sinne der vorliegenden Erfindung
5 leiten eine nicht-abschließende Aufzählung von Merkmalen ein.

Übliche aus dem Stand der Technik bekannte Rohbruchfestigkeiten für keramische Dentalrohlinge liegen im höheren Festigkeitsbereich, beispielsweise von 75 bis 110 MPa; solche Rohlinge sind nicht für die Erfindung einsetzbar.

10

Es wurde herausgefunden, dass die Bearbeitung von vorgesinterten Rohlingen, deren Rohbruchfestigkeit außerhalb des erfindungsgemäßen Intervalls liegt, nicht zu brauchbaren Ergebnissen führt. Im Falle von kleineren Rohbruchfestigkeiten resultieren zu weiche Rohlinge, die beim fräsenden Bearbeiten brechen können,
15 im Falle von höheren Rohbruchfestigkeiten erhält man zu harte Rohlinge, die jeweils mit den üblichen Bearbeitungsverfahren nicht bearbeitet werden können.

Die Bearbeitung der erfindungsgemäßen vorgesinterten Rohlinge wird mit fräsenden Verfahren durchgeführt. Durch die äußerst scharfen Schneidkanten der
20 Fräswerkzeuge ist die Erzeugung feinsten Mikrostrukturen möglich. Die Schneidkanten des Werkzeuges bleiben über einen langen Benutzungszeitraum scharf, da der Rohling im vorgesinterten Zustand nur eine geringe Härte und Festigkeit aufweist. Bei der fräsenden Bearbeitung des Rohlings arbeitet das Werkzeug der Bearbeitungsmaschine bei der Grobbearbeitung beispielsweise mit
25 einer Drehzahl von 5000 bis 40000 Upm, bevorzugt 15000 bis 25000 Upm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min, bevorzugt 500 bis 3500 mm/min. Die Feinbearbeitung erfolgt beispielsweise bei einer Drehzahl von 5000 bis 50000 Upm, bevorzugt 18000 bis 35000 Upm mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min, bevorzugt 500 bis 3500
30 mm/min. Bei beiden Bearbeitungsstufen wird beispielsweise ein Fräserdurchmesser von 0,8 bis 4 mm verwendet.

Besonders bevorzugt werden die Rohlinge ohne eine stützende Struktur, wie sie beispielsweise in der EP-A2-0 824 897, Beispiel beschrieben ist, bearbeitet. Der

Bearbeitungsvorgang findet von der mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden und von der mit dem Zahnstumpf nicht in Berührung stehenden Seite des fertig bearbeiteten Zahnersatzteils statt. Es ist hierbei von besonderem Vorteil, dass während des Dichtsintervorgangs der Rohling nicht von einer
5 Hochtemperatureinbettmasse umgeben bzw. gestützt sein muss.

Im Laufe des Dichtsinterprozesses kann der umgearbeitete Rohling mittels Trägervorrichtungen, welche sich an die während des Brennprozesses auftretenden Schwunddimensionen selbständig anpassen, wie sie beispielsweise
10 aus der Patentanmeldung DE-199 04 523 bekannt sind, gehalten werden, um einen Verzug während des Sinterprozesses zu vermeiden.

Die Rohlinge können aus üblichen Dentalkeramiken bestehen. Unter Dentalkeramiken sind im Rahmen dieser Erfindung Zusammensetzungen zu
15 verstehen, die neben den üblichen keramischen Bestandteilen gegebenenfalls auch noch geringe Mengen anderer Bestandteile (Zusätze), wie Sinterhilfsmittel enthalten können. Die Angabe von Rezepturen in Form von Komponenten und Gew.-% bezieht sich stets auf ein Produkt, welches keine Zusätze mehr enthält. Selbstverständlich sind geringe Spuren von Zusätzen, auch in der vor- bzw.
20 endgesinterten Keramik, aus kinetischen, thermodynamischen oder chemischen Gründen möglich und daher auch als im Schutzzumfang dieser Erfindung enthalten zu verstehen.

Insbesondere das Vorhandensein von Verunreinigungen fördert die Entstehung
25 von Glasphasen bzw. Glasanteilen. Bevorzugt sind daher auch Rohlinge, die während dem Dichtsintern keine Glasphasen bzw. Glasanteile bilden.

Die erfindungsgemäßen Rohlinge weisen ferner eine bevorzugte Abweichung von der Linearität des Schrumpfes pro Raumrichtung auf, die kleiner als 0,05%,
30 besonders bevorzugt kleiner als 0,01% ist.

Bevorzugt bestehen die erfindungsgemäßen Rohlinge aus Aluminiumoxid- oder Zirkonoxidkeramik. Besonders bevorzugt ist hierbei die Zirkonoxidkeramik.

Es ist bekannt, dass die Festigkeit von nichtmetallisch-anorganischen Systemen im allgemeinen vom kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} abhängt. Dieser Faktor ist bei amorphen Werkstoffen, beispielsweise Gläsern deutlich niedriger als bei rein kristallinen Systemen (D. Munz/T. Fett: Mechanisches Verhalten
5 keramischer Werkstoffe, Springer-Verlag). Somit sinkt auch die Festigkeit von Keramiken, wenn sich amorphe Phasen an den Korngrenzen bilden. Die erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren Keramiken weisen daher beispielsweise einen Wert für K_{IC} von 5 bis 10, bevorzugt 8 bis 10, bestimmt nach EN 843 auf.

- 10 Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Keramiken auf Zirkonoxidbasis mit einem Sinterzusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium eine besonders günstige und gleichmäßig verteilte Härte und Festigkeit aufweisen. Sie sind daher besonders zur erfindungsgemäßen Herstellung von komplexem Zahnersatz und filigranen
15 Strukturen geeignet. Von Vorteil ist es hierbei, wenn die Oxide der oben erwähnten Elemente in einer wie oben definierten Menge mit homogener Verteilung zugesetzt werden und diese nicht, wie etwa Verunreinigungen, ungleichmäßig und mit wechselnder Konzentration verteilt sind. Diese homogene Verteilung kann beispielsweise erreicht werden durch Kofällung, wie sie im
20 Ausführungsbeispiel dieser Erfindung beschrieben ist.

Überdies ist eine gleichmäßige Verteilung der während des Vorsinterprozesses gebildeten Partikel von Vorteil. Die Kornform der Partikel ist bevorzugt equiaxial mit einem mittleren Korndurchmesser kleiner 1 μm , besonders bevorzugt kleiner
25 0,7 μm .

Die für die Erfindung einsetzbaren Rohlinge weisen üblicherweise ein Porenvolumen von 50 bis 65 % auf. Die mittlere Porengröße liegt üblicherweise im Bereich von 3 μm bis 0,1 μm , wobei der Bereich von 2 μm bis 0,2 μm bevorzugt
30 ist.

Im Falle dieser Keramik wird der Vorsinterprozess in einem bevorzugten Temperaturbereich von 850°C bis 1000°C, besonders bevorzugt zwischen 950°C und 995°C durchgeführt, um die erfindungsgemäße Rohbruchfestigkeit zu

erzielen. Der Vorsinterprozess wird beispielsweise über einen Zeitraum von 30 h bis 55 h durchgeführt.

5 Derartige Keramiksyste me weisen bekanntermaßen die Neigung auf, anisotrop zu schrumpfen, haben also einen in die drei Raumrichtungen unterschiedlichen Schrumpf. Da dieser Schrumpf in jeder Raumrichtung in sich linear ist, sind diese Keramiken überraschenderweise zur Herstellung von extrem passgenauem und komplexem Zahnersatz äußerst geeignet.

- 10 Die Verwendung von Zirkonoxidkeramiken im medizinischen Bereich ist allgemein bekannt. Reines Zirkonoxid kann allerdings nicht für mechanische Anwendungen verwendet werden, da es beim Abkühlprozess nach dem Sintern sein Volumen durch Modifikationsänderungen zu stark verändert. Durch Zugabe von Magnesium-, Cer- oder Yttriumoxid läßt sich dieser Prozess aber eindämmen.
- 15 Eine ausführliche Diskussion findet sich in „Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin“, Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993 sowie in der EP-A-0 634 149.

- Der Zusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-%, mindestens einem der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium zu derartigen Keramiken führt zur Erniedrigung der Sintertemperatur und Erhöhung der Stabilität und der hydrolytischen Beständigkeit im Gebrauchszustand. Dieser Sachverhalt findet sich für das Oxid des
- 20 Aluminiums in der Produktinformation der Firma Tosoh „Zirconia Powder“ 09/97 wieder. Die Keramik eignet sich allerdings nicht zur Herstellung von passgenauem Zahnersatz gemäß vorliegender Erfindung, da ohne Einhaltung der erfindungsgemäßen Rohbruchfestigkeit eine fräsende Bearbeitung zu hochpräzisem Zahnersatz aufgrund der vorher diskutierten Effekte nicht möglich
- 25 ist.
- 30

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein vorgesinterter Rohling aus Zirkonoxidkeramik der Zusammensetzung (1), enthaltend:

- (A) 91 bis 98,45 Gew.-%, bevorzugt 91 bis 97,25 Gew.-% Zirkonoxid,
 - (B) 0 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
 - (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
 - (D) 0,05 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders
5 bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50
Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium,
Germanium, Indium,
 - (E) 0 bis 1,9 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze,
- 10 wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen und der Rohling eine
Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa, bevorzugt 31 bis 40 MPa aufweist.

Unter Komponente (E) der Zusammensetzung (1) sind färbende Oxide aus
Elementen der Gruppe Pr, Er, Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn zu verstehen, wobei
15 bevorzugt Fe_2O_3 , Er_2O_3 oder MnO_2 eingesetzt werden.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von
keramischem Zahnersatz, wobei ein Rohling der Zusammensetzung (1) durch
geeignete Bearbeitungsmaßnahmen in ein schwindungsangepasstes,
20 vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet wird und
anschließend zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird. Unter
schwindungsangepasstem Modell ist ein entsprechend einem Teil des theoretisch
erwarteten Schrumpfes vergrößertes Modell des gewünschten Zahnersatzes zu
verstehen.

25

Die technische Herstellung der Zusammensetzung (1) gelingt durch Auflösen der
in käuflichem Zirkonsand enthaltenen Komponenten (A) und (B) der
Zusammensetzung (1) mit HCl, mechanischer Abtrennung der schwerlöslichen
Verunreinigungen und Vereinigung mit den nach Behandlung mit HCl ebenfalls
30 als Oxichloride bzw. Chloride vorliegenden Additiven (C) und (D) als wäßrige,
stark saure Lösung.

Färbend wirkende Zusätze gemäß Komponente (E) werden anschließend
ebenfalls als Chloride, erhalten durch Auflösung in HCl, zugesetzt.

Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse, Kalzination des Fällungsproduktes, Mahlung des Kalzinales auf die gewünschte Endfeinheit sowie unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln ein
5 Sprühtrockenprozess an.

Das auf diese Weise erhaltene Granulat kann mit bekannten Preßverfahren in die gewünschte Vorform gebracht werden. Diese Presslinge werden durch eine binderabhängige Wärmebehandlung entbindert und bei einer Temperatur
10 zwischen 850°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 950°C und 995°C beispielsweise mit 0,5 h bis 4 h Haltezeit vorgesintert.

Keramikpulver enthaltend die Komponenten (A) bis (D) sind auch käuflich erwerbbar (Fa. Tosoh, Tokyo, Japan).

15

Die mit gebräuchlichen Verfahren, beispielsweise CAD/CAM oder Kopierfräsen, bearbeiteten Rohlinge werden bei 1200°C bis 1650°C, besonders bevorzugt 1350°C bis 1550°C beispielsweise mit 1 bis 3 h Haltezeit dichtgesintert.

20 Vorzugsweise vor dem Dichtsintern können ästhetische Maßnahmen, wie das individuelle Einfärben, vorgenommen werden. Verwendbar sind beispielsweise Verfahren gemäß der Patentanmeldung DE-199 04 522, wobei die Verwendung ionischer Lösungen mindestens eines der Salze der Seltenen-Erden-Elemente, der Lanthaniden oder der Elemente aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn
25 bevorzugt ist.

Gegebenenfalls werden nach dem Dichtsintern die zu einer Dentalprothese umgearbeiteten Keramikrohlinge aus einer Rohlingshalterung entfernt, wobei beispielsweise eine Halterung aus dem Gebrauchsmuster DE-298 154 86
30 während der Bearbeitung Anwendung finden kann. Nach der Entfernung aus einer Rohlingshalterung kann sich gegebenenfalls die Nachbearbeitung des Rohlings zum Zwecke der Entfernung von Haltestiften oder Verbindungsstellen zwischen der Rohlingshalterung und dem bearbeiteten Rohling anschließen.

Ferner kann der Rohling durch übliche Maßnahmen verblendet werden. Hierzu kann eine Verblendmasse, die den gleichen Wärmeausdehnungskoeffizient wie der Rohling besitzt, auf den Rohling aufgebrannt werden. Rohlinge, die geeignet sind für die vorliegende Erfindung, können beispielsweise einen
5 Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen 9,0 und 10,5 ppm/K, bevorzugt zwischen 9,4 und 9,8 ppm/K aufweisen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne dass sie durch diese beschränkt werden soll.

10

Angaben zu Festigkeiten, insbesondere Bruchfestigkeiten im Rahmen dieser Ausführungen beziehen sich auf den „Punch on three ball Test“ gemäß ISO 6872.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rohlinge wird von unter Anwendung von
15 Druck erhaltenen Vorkörpern ausgegangen. Bei Herstellung dieser Vorkörper wird beispielsweise von reinen Chloriden, Oxichloriden oder Nitraten ausgegangen, in den Beispielen werden Chloride eingesetzt.

20

Herstellungsbeispiele 1 und 2

Zirkonoxidkeramik mit Aluminiumoxidanteil

- Um ca. 200 g fertig dotiertes Pressgranulat zu erhalten, werden die Komponenten
 5 gemäß folgender Tabelle in destilliertem Wasser gelöst:

Nr.	M(ZrCl ₄) [g]	M(YCl ₃ ·6 H ₂ O) [g]	M(AlCl ₃) [g]	M(FeCl ₃) [g]	M(ErCl ₃) [g]
1 [Gefärbt] (%-Anteil als Oxid)	355,6 (94,0)	33,4 (5,17)	0,65 (0,25)	0,77 (0,2)	0,29 (0,38)
2 [Ungefärbt] (%-Anteil als Oxid)	357,66 (94,55)	33,36 (5,20)	0,65 (0,25)	0	0
Komponente	(A)	(C)	(D)	(E)	(E)

- Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse an, wobei die vorgenannte Lösung mit 32 l 6-molarer wäßriger NH₄OH-Lösung
 10 versetzt wird. Dabei ist ein mindestens 30-facher Überschuß der OH⁻-Konzentration gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf empfohlen. Das Fällungsprodukt muss anschließend Cl⁻-frei gewaschen werden. Die Kalzination des Fällungsproduktes erfolgt bei 700°C über 0,75 Stunden, gefolgt von einer Mahlung des Kalzinates auf eine Endfeinheit von D₅₀ = 0,6 µm sowie von einem
 15 Sprühtrockenprozess unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln (hier: 2,0 Gew.-% PVA, 0,15 Gew.-% Ölsäure bezogen auf Oxidversatz).

- Das erhaltene Granulat wird mit einer isostatischen Presse, beispielsweise bei 1500 bis 2500 bar, bevorzugt 1700 bis 2200 bar in Vorkörper der Abmessungen
 20 d = 31 mm und l = 150 mm gebracht.

Die Vorkörper werden durch eine Wärmebehandlung (Aufheizrate: 4 K/min bis 650°C, 1 h Haltezeit) entbindert und bei einer Temperatur bei 970°C mit 0,5 h Haltezeit zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Rohlingen vorgesintert.

Verfahrensbeispiele

Zur Herstellung von passgenauen Brücken werden nach den
Herstellungsbeispielen 1 und/oder 2 hergestellten Rohlinge mit einem CAD/CAM-
5 System durch Fräsen bearbeitet und unter den folgenden Parametern
dichtgesintert:

Aufheizrate: 10 K/min bis Endtemperatur: 1500°C

Haltezeit bei Endtemperatur: 2 h

10

Das Ergebnis ist in beiden Fällen ein extrem passgenauer Zahnersatz mit hoher
Festigkeit ($\sigma > 1000 \text{ MPa}$).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, umfassend die Schritte:
 - 5 a) Bereitstellung eines Rohlings,
 - b) Bearbeiten des Rohlings durch fräsende Verfahren,
 - c) Dichtsintern des Rohlings in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1650°C,
- 10 wobei der Rohling ein vorgesintertes Material umfasst und eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 40 MPa aufweist.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei bei der fräsenden Bearbeitung des Rohlings das Werkzeug der Bearbeitungsmaschine mit einer Drehzahl von 5000 bis 40000 Upm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min bei der
- 20 Grobbearbeitung und einer Drehzahl von 5000 bis 50000 Upm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min bei der Feinbearbeitung sowie jeweils mit einem Fräserdurchmesser von 0,8 bis 4 mm arbeitet.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Rohling von der mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden Seite und von der nicht mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden Seite bearbeitet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der vorgesinterte Rohling Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidkeramik umfasst.
- 30 6. Zahnersatz, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Vorgesinterner Rohling aus Zirkonoxidkeramik, enthaltend:

- 5 (A) 91 bis 98,45 Gew.-% Zirkonoxid,
(B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
(D) 0,05 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente
Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,
(E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze (als Oxide gerechnet),

10 wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen und der Rohling eine
Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.

8. Vorgesinterter Rohling nach Anspruch 7, wobei er

- 15 (A) 91 bis 98,35 Gew.-% Zirkonoxid,
(B) 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
(D) 0,15 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente
Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,
(E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze

20 enthält, wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

9. Vorgesinterter Rohling nach Anspruch 7, wobei er

- 25 (A) 91 bis 98,45 Gew.-% Zirkonoxid,
(B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
(D) 0,05 bis 0,50 Gew.-% Aluminiumoxid,
(E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze

30 enthält, wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

10. Vorgesinterter Rohling gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei er eine
Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.

11. Vorgesinterter Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei er durch Sinterung bei einer Temperatur von 850°C bis 1000°C erhalten wird.
- 5 12. Vorgesinterter Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei er eine Abweichung von der Linearität des Schrumpfes pro Raumrichtung unter 0,05% aufweist.
- 10 13. Verwendung eines Rohlings aus vorgesintertem Material mit einer Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa in einem Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, wobei der Rohling vor dem Dichtintern bearbeitet wird.
- 15 14. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 12 durch fräsende Bearbeitung in ein schwindungsangepasstes, vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 12 durch CAD/CAM-Verfahren in ein schwindungsangepasstes, vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.
- 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei der vorgesinterter Rohling nach dem Bearbeiten ästhetisch nachbearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/06 A61C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K A61C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 30 564 A (KALTENBACH & VOIGT) 19 October 2000 (2000-10-19)	1, 14-16
Y	column 3, line 51 - column 4, line 42 column 5, line 29 - line 40 claims	7-9
Y	EP 0 624 360 A (METOXIT AG) 17 November 1994 (1994-11-17) example claim	7-9
X	EP 0 824 897 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 25 February 1998 (1998-02-25) column 3, line 20 - column 4, line 11 claims	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2002

Date of mailing of the international search report

25/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter
national Application No
PCT/EP 02/01594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 12097 A (HOESCHELER STEFAN ;FRANK SYBILLE (DE); SUTTOR DANIEL (DE); ESPE DE) 22 February 2001 (2001-02-22) claims -----	1-16
E	DE 100 49 974 A (WIELAND EDELMETALLE) 11 April 2002 (2002-04-11) claims -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01594

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19930564	A	19-10-2000	DE 19930564 A1	19-10-2000
			WO 0062705 A1	26-10-2000
			EP 1087720 A1	04-04-2001
EP 0624360	A	17-11-1994	CH 688894 A5	15-05-1998
			AT 199312 T	15-03-2001
			DE 59409659 D1	05-04-2001
			EP 0624360 A1	17-11-1994
			US 6165925 A	26-12-2000
			US 5824089 A	20-10-1998
EP 0824897	A	25-02-1998	US 5775912 A	07-07-1998
			AT 203386 T	15-08-2001
			CA 2200397 A1	16-02-1998
			DE 69705780 D1	30-08-2001
			DE 69705780 T2	23-05-2002
			EP 0824897 A2	25-02-1998
			ES 2162223 T3	16-12-2001
			JP 3254174 B2	04-02-2002
			JP 10075964 A	24-03-1998
WO 0112097	A	22-02-2001	DE 19938144 A1	19-04-2001
			AU 7276600 A	13-03-2001
			WO 0112097 A1	22-02-2001
			EP 1206223 A1	22-05-2002
DE 10049974	A	11-04-2002	DE 10049974 A1	11-04-2002
			WO 0230361 A1	18-04-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01594

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K6/06 A61C13/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K A61C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 30 564 A (KALTENBACH & VOIGT) 19. Oktober 2000 (2000-10-19)	1,14-16
Y	Spalte 3, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 42 Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 40 Ansprüche	7-9
Y	EP 0 624 360 A (METOXIT AG) 17. November 1994 (1994-11-17) Beispiel Anspruch	7-9
X	EP 0 824 897 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Spalte 3, Zeile 20 - Spalte 4, Zeile 11 Ansprüche	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten les Aktenzeichen
PCT/EP 02/01594

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 12097 A (HOESCHER STEFAN ;FRANK SYBILLE (DE); SUTTOR DANIEL (DE); ESPE DE) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Ansprüche ----	1-16
E	DE 100 49 974 A (WIELAND EDELMETALLE) 11. April 2002 (2002-04-11) Ansprüche -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19930564	A	19-10-2000	DE 19930564 A1	19-10-2000
			WO 0062705 A1	26-10-2000
			EP 1087720 A1	04-04-2001
EP 0624360	A	17-11-1994	CH 688894 A5	15-05-1998
			AT 199312 T	15-03-2001
			DE 59409659 D1	05-04-2001
			EP 0624360 A1	17-11-1994
			US 6165925 A	26-12-2000
			US 5824089 A	20-10-1998
EP 0824897	A	25-02-1998	US 5775912 A	07-07-1998
			AT 203386 T	15-08-2001
			CA 2200397 A1	16-02-1998
			DE 69705780 D1	30-08-2001
			DE 69705780 T2	23-05-2002
			EP 0824897 A2	25-02-1998
			ES 2162223 T3	16-12-2001
			JP 3254174 B2	04-02-2002
			JP 10075964 A	24-03-1998
WO 0112097	A	22-02-2001	DE 19938144 A1	19-04-2001
			AU 7276600 A	13-03-2001
			WO 0112097 A1	22-02-2001
			EP 1206223 A1	22-05-2002
DE 10049974	A	11-04-2002	DE 10049974 A1	11-04-2002
			WO 0230361 A1	18-04-2002